

Requested Patent: DE1223287B1

Title: WATER REPELLENT MASONRY ARTICLES ;

Abstracted Patent: US3455710 ;

Publication Date: 1969-07-15 ;

Inventor(s): PIRSON EWALD HEINRICH;; ROTH MICHAEL;; NITZSCHE SIEGFRIED ;

Applicant(s): WACKER CHEMIE GMBH ;

Application Number: USD3455710 19650827 ;

Priority Number(s): DE1964W037499 19640904 ;

IPC Classification: C04B11/14 ;

Equivalents: CH484007 ;

ABSTRACT:



AUSLEGESCHRIFT

1 223 287

Deutsche Kl.: 80 b - 1/15

Nummer: 1 223 287

Aktenzeichen: W 37499 VI b/80 b

Anmeldetag: 4. September 1964

Auslegungstag: 18. August 1966

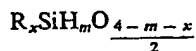
1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von wasserabweisenden Formkörpern und Überzügen aus durch Zusatz von Wasser erhärtenden anorganischen Massen, wobei zur Erzielung der Wasserabweisung Organosiliciumverbindungen verwendet werden.

Die Einsatzmöglichkeiten mancher durch Zusatz von Wasser erhärtender Massen, insbesondere von Gips, sind durch das beträchtliche Wasseraufnahmevermögen und die merkliche Wasserlöslichkeit der daraus hergestellten Gegenstände beschränkt. Es ist daher bereits versucht worden, die Wasserempfindlichkeit solcher Gegenstände mit Hilfe von wasserabweisend machenden Organosiliciumverbindungen, die den mit Wasser erhärtenden Massen vor der Formgebung zugesetzt wurden oder mit denen die fertigen Gegenstände überzogen wurden, zu vermindern. Das Ausmaß der Wasserabweisung, das mit den auf dem Gebiet der Baustoffe bisher verwendeten Organopolysiloxane erzielt wurde, war jedoch zu gering. Die ebenfalls erprobten Alkaliorganosilikonate haben den Nachteil, daß sie ausgewaschen werden können, bevor sie ihre Wirkung voll entfalten, und daß sie manchmal zu Ausblühungen führen.

Es ist daher ein Ziel der Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen von wasserabweisenden Formkörpern und Überzügen aus durch Zusatz von Wasser erhärtenden anorganischen Massen unter Verwendung von Organosiliciumverbindungen als wasserabweisend machendes Mittel zu schaffen, bei dem Gegenstände erhalten werden, die eine stärkere Wasserabweisung besitzen als diejenigen, die unter Verwendung der bisher auf dem Gebiet der Baustoffe verwendeten Organopolysiloxane hergestellt wurden, ohne daß die Nachteile vorliegen, die mit der Verwendung von Alkaliorganosilikonaten als wasserabweisend machende Mittel verbunden sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen von wasserabweisenden Formkörpern und Überzügen aus durch Zusatz von Wasser erhärtenden anorganischen Massen, wobei zur Erzielung der Wasserabweisung den anorganischen Massen vor der Formgebung Organosiliciumverbindungen zugesetzt werden, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Organosiliciumverbindungen Organopolysiloxane aus 2 bis 100 Molprozent Einheiten der allgemeinen Formel



worin R ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $x = 0, 1$ oder 2 , durchschnittlich $0,7$ bis $1,3$, $m = 1, 2$ oder 3 und die Summe von $m + x = 1, 2$ oder 3 ist,

Verfahren zum Herstellen von wasserabweisenden Formkörpern und Überzügen aus anorganischen Massen

Anmelder:

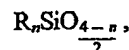
Wacker-Chemie G. m. b. H.,
München 22, Prinzregentenstr. 22

Als Erfinder benannt:

Dr. Siegfried Nitzsche,
Dr. Ewald Pirson,
Dr. Michael Roth, Burghausen (Obb.)

2

und 0 bis 98 Molprozent Einheiten der allgemeinen Formel



worin R die angegebene Bedeutung hat und $n = 0, 1, 2$ oder 3 und durchschnittlich $0,9$ bis $1,8$ ist, wobei das Verhältnis der Summe der Si-gebundenen Wasserstoffatome zur Summe der Siliciumatome in beiden Arten von Siloxaneinheiten $0,02$ bis $1,25$ ist, in Form wäßriger Emulsionen verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung von Formkörpern und Überzügen aus durch Zusatz von Wasser erhärtenden anorganischen Massen, die im wäßrigen Medium vor der Härtung einen pH-Wert unterhalb $7,5$ besitzen, also sauer oder neutral sind. Von solchen sauren oder neutralen Massen ist im Rahmen der Erfindung Gips besonders bevorzugt. Gegenstände aus nicht erfindungsgemäß behandeltem Gips sind nämlich besonders wasserempfindlich, und somit bringt das erfindungsgemäße Verfahren bei Gips die größten Vorteile. Gips gehört im Gegensatz zu beispielsweise Portlandzement, der ein wasserbeständiges, d. h. ein hydraulisches Bindemittel ist, zu den gegen Wasser nicht beständigen, d. h. zu den unhydraulischen Bindemitteln. Bei Gips ist auch die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders überraschend, weil Gips meist kein Alkali enthält, das Si-gebundenen Wasserstoff freisetzen und die Kondensation der dabei entstandenen Si-gebundenen Hydroxylgruppen fördern könnte.

Unter den Gipsarten wiederum ist Plaster ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) in Form von z. B. Baugips, Stuckgips oder Isoliertgips bevorzugt. Falls erwünscht, kann das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auch auf andere Gipsarten, wie Estrichgips, Marmorgips, Anhydrit und Mischungen von Plaster mit Löschkalk, angewendet werden. Der Gips kann übliche Zusatzmittel und Zuschlagstoffe enthalten.

Zu den anorganischen Massen, die durch Zusatz von Wasser erhärten und im wäßrigen Medium vor der Härtung einen pH-Wert unterhalb 7,5 besitzen und auf die das erfindungsgemäße Verfahren, wenn auch weniger bevorzugt als auf Gips, angewendet werden kann, gehören auch die Bindemittel auf Grundlage von Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid, wie Sorelzeement.

Falls erwünscht, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch auf andere durch Zusatz von Wasser erhärtende anorganische Massen, wie Kalk (CaO), Portlandzement und Tonerdezemente ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), angewendet werden.

Ebenso wie im Zusammenhang mit Gips erwähnt, können die anderen anorganischen Massen, die durch Zusatz von Wasser erhärten, unter Mitverwendung weiterer Zusatzmittel oder Zuschlagstoffe verarbeitet werden.

Die Herstellung von Formkörpern und Überzügen aus durch Zusatz von Wasser erhärtenden anorganischen Massen ist seit langem wohlbekannt. Die dabei angewandten Maßnahmen sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen, mit der Ausnahme, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die oben definierten Organopolysiloxanemulsionen mitverwendet werden.

Der Rest R in den Organopolysiloxanen kann der Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl- oder sec.-Butylrest sein. Es können an ein einzelnes Si-Atom gleiche Reste R, wie in Dimethylsiloxaneinheiten, oder verschiedene Reste R, wie in Äthylmethylsiloxaneinheiten, ebenso können an die verschiedenen Si-Atome der Organopolysiloxane verschiedene Reste R gebunden sein. Vorzugsweise sind mindestens 80% der Reste R Methylreste.

Die bevorzugten Durchschnittswerte für x sind 0,9 bis 1,0 und für n 0,9 bis 1,2; der bevorzugte Wert für das Verhältnis der Summe der Si-gebundenen Wasserstoffatome zur Summe der Siliciumatome in beiden Arten von Siloxaneinheiten ist 0,1 bis 1,0.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxanen der oben angegebenen Art kann es sich um Mischpolymere aus Siloxaneinheiten, die keinen Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, und Siloxaneinheiten, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, oder um Gemische aus Organopolysiloxanen, die keinen oder praktisch keinen Si-gebundenen Wasserstoff enthalten — wobei es sich auf Grund der oben angegebenen R:Si-Verhältnisse um sogenannte „Organopolysiloxanharze“ handelt —, und Organopolysiloxanen, die in allen Siloxaneinheiten oder einem Teil der Siloxaneinheiten Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, oder um Organopolysiloxane handeln, die in allen Siloxaneinheiten Si-gebundenen Wasserstoff enthalten. Wegen der leichteren Zugänglichkeit und einfacheren Möglichkeit, ein bestimmtes, z. B. aus wirtschaftlichen Gründen erwünschtes Verhältnis von Siloxaneinheiten mit Si-gebundenen Wasserstoff und Siloxaneinheiten ohne Si-gebundenem Wasserstoff einzustellen, sind Gemische aus Si-gebundenen Wasser-

stoff enthaltenden und von Si-gebundenem Wasserstoff freien oder praktisch freien Organopolysiloxanen bevorzugt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxane je Molekül, zumindest der gegebenenfalls und vorzugsweise mitverwendete Anteil an von Si-gebundenem Wasserstoff freien Organopolysiloxanen, nicht mehr als 25 Molprozent an Siloxaneinheiten mit zwei oder drei Si-gebundenen organischen Resten, und zweckmäßig besitzen sie im wasserfreien Zustand keine 1000 Centistokes je 25°C (gemessen in 50gewichtsprozentiger Toluollösung) übersteigende Viskosität.

Da bei den erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxanen außer dem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff wesentlich ist, daß sie in Form wäßriger Emulsionen eingesetzt werden, können 1 bis 20% der Siloxan-Sauerstoffatome durch Hydroxylgruppen und/oder durch Alkoxygruppen der allgemeinen Formel OR , wobei R die angegebene Bedeutung hat, ersetzt sein. Dies ist vor allem der Fall bei von Si-gebundenem Wasserstoff freien oder praktisch freien Organopolysiloxanen in Gemischen, die solche Organopolysiloxane enthalten.

Die für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Emulsionen eingesetzten Organopolysiloxane werden vorzugsweise durch gemeinsame oder nicht-gemeinsame Hydrolyse der entsprechenden Halogensilane, beispielsweise von Methyltrichlorsilan und Methyl-dichlorsilan, gegebenenfalls, nachdem ein Teil der Halogenatome durch Gruppen der Formel RO , wobei R die angegebene Bedeutung hat, ersetzt wurde, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln, wie Toluol, hergestellt. Derartige Verfahren sind bekannt.

Die Herstellung von wäßrigen Emulsionen von Organopolysiloxanen ist allgemein bekannt, und die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Emulsionen kann nach diesen bekannten Verfahren erfolgen.

Die für die Herstellung von wäßrigen Organopolysiloxanemulsionen üblicherweise verwendeten Dispergiermittel können gegebenenfalls auch bei der Bereitung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxanemulsionen verwendet werden. Beispiele für Dispergiermittel sind Schutzkolloide, wie Polyvinylalkohol; der gegebenenfalls noch bis zu 40 Molprozent Acetylgruppen enthält, Gelatine und Cellulosederivate, z. B. wasserlösliche Methylcellulose; anionaktive Emulgatoren, wie Alkalimetall- und Ammoniumsalze langkettiger Fettsäuren, organischer Sulfonsäuren oder saurer Schwefelsäureester, z. B. Natriumlaurat, Natrium-Isopropyl-naphthalinsulfonat, Na-Dioktylsulfosuccinat, Triäthanolammoniumoleat und Natrium-Laurylalkoholsulfonat; kationaktive Emulgatoren, wie Stearylammmoniumchlorid und nicht-ionogene Emulgatoren, wie Sorbitmonolaurat und Polyoxyäthylenäther von ein oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen oder aromatischen Hydroxyverbindungen. Nichtionogene Emulgatoren sind bevorzugt. Die Dispergiermittel werden zweckmäßig in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Organopolysiloxane, verwendet.

Bei der Bereitung der erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxanemulsionen können die flüssigen Organopolysiloxane in lösungsmittelfreier Form oder in Form von Lösungen in bei Normalbedingungen flüssigen, organischen Lösungsmitteln in Wasser

emulgiert werden. Vorzugsweise werden bei Bereitung der erfindungsgemäß verwendeten Emulsionen solche Lösungen eingesetzt. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzinfraktionen mit einem Siedebereich von 130 bis 220°C und Toluol; Chlorkohlenwasserstoffe, wie Trichloräthylen; Ester, wie Methylacetat; Äther, wie Di-n-butyläther, und Ketone, wie Methyläthylketon. Die organischen Lösungsmittel werden vorzugsweise in Mengen von 25 bis 75 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Organopolysiloxane, verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxanemulsionen enthalten vorzugsweise 0,001 bis 50 Gewichtsprozent Organopolysiloxan, bezogen auf das Gewicht der Emulsionen. Der bevorzugte prozentuale Wassergehalt der Emulsionen ergibt sich aus der Differenz der 0,001 bis 50 Gewichtsprozent Organopolysiloxan unter Berücksichtigung der oben angegebenen Prozentsätze für Dispergier- und Lösungsmittel zu 100.

Organopolysiloxanemulsionen der beschriebenen Art neigen dazu, beim Lagern Wasserstoff zu entwickeln. Es kann daher zweckmäßig sein, den Emulsionen geringe Mengen an organischen Säuren, wie Essigsäure, oder Aldehyde, wie Acetaldehyd, zuzusetzen, um eine Wasserstoffentwicklung zu vermindern oder zu vermeiden.

Je nach dem Gehalt an Si-gebundenem Wasserstoff in den Organopolysiloxanen werden vorzugsweise 0,001 bis 10 Gewichtsprozent, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsprozent Organopolysiloxan, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der durch Zusatz von Wasser erhärtenden anorganischen Massen, angewendet. Wie bereits erwähnt, werden die erfindungsgemäß verwendeten Organopolysiloxanemulsionen den anorganischen Massen vor der Formgebung zugesetzt. Zweckmäßig werden die Organopolysiloxanemulsionen dem Anmachwasser, d. h. dem für die Härtung der anorganischen Massen verwendeten Wasser, zugesetzt oder entsprechend niedrigkonzentrierte Organopolysiloxanemulsionen als Anmachwasser verwendet, um auf möglichst einfache Weise eine gleichmäßige Verteilung in der zu härtenden anorganischen Masse zu erzielen.

Die Mitverwendung von Härtungskatalysatoren ist unnötig, und vorzugsweise werden auch solche Katalysatoren im Rahmen der Erfindung nicht verwendet.

Die wasserabweisende Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Zusätze tritt bereits unmittelbar nach dem Erhärten der anorganischen Masse, z. B. des Gipses, ein. Nachteilige Wirkungen auf die Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit der Formkörper durch die erfindungsgemäß verwendeten Zusätze sind nicht zu beobachten.

Beispiel 1

80 g eines flüssigen Organopolysiloxans aus etwa 80 Molprozent Monomethylsiloxan- und 20 Molprozent Dimethylsiloxaneinheiten mit 8 Gewichtsprozent Äthoxygruppen und 6 Gewichtsprozent Si-gebundenen Hydroxylgruppen sowie 20 g eines Methylwasserstoffpolysiloxans mit einer Viskosität von 25 Centistokes je 25°C, das durch Eingießen einer 30gewichtprozentigen Lösung von Methylchlorosilan ($\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$) in Toluol in die fünffache Gewichtsmenge an Wasser und Abdestillieren des Toluols aus

der organischen Schicht erhalten wurde, werden in 100 g Toluol gelöst. Diese Lösung wird in 299 g Wasser, das mit 1 g eines als Emulgator im Handel erhältlichen Nonylphenylpolyoxyäthylenäthers versetzt ist, emulgiert (Emulsion A).

In der gleichen Weise wird zu Vergleichszwecken eine Emulsion B hergestellt, wobei jedoch an Stelle des oben beschriebenen Organopolysiloxangemisches aus 80 g Organopolysiloxan ohne Si-gebundenem Wasserstoff und 20 g Organopolysiloxan mit Si-gebundenem Wasserstoff 100 g des oben beschriebenen, aus Monomethylsiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten bestehenden, von Si-gebundenem Wasserstoff freien Harzes verwendet werden. Jeweils 50 g Baugips (Baugips wird hergestellt durch Erhitzen von in der Natur vorkommendem Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, auf 180° bis 700°C) werden mit je 35 g einer Mischung aus Wasser und wechselnden Mengen der Emulsionen A und B vermischt. Die so erhaltenen Mischungen werden in Blechschalen gegossen. Nach 1 Stunde wird die Wasserabweisung der so erhaltenen Gipsscheiben durch die Eindringgeschwindigkeit von Wassertropfen von je 0,5 ml gemessen. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle I

Art der Emulsion	Gewichtsprozent Emulsion, bezogen auf trockenen Gips	Eindringgeschwindigkeit in Sekunden
—	—	6
A	0,5	5 400
A	1,0	7 380
A	2,0	11 880
A	4,0	16 980
B	1,0	13
B	2,0	15
B	4,0	78

Beispiel 2

Nach der im Beispiel 1 für die Emulsion A beschriebenen Arbeitsweise wird eine Emulsion hergestellt, mit der Ausnahme, daß statt 80 g des von Si-gebundenem Wasserstoff freien Organopolysiloxans 60 g dieses Harzes und statt 20 g Methylwasserstoffpolysiloxan 40 g Methylwasserstoffpolysiloxan verwendet werden. Die Herstellung von Gipsscheiben und die Prüfung der Wasserabweisung der Scheiben erfolgt nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle II

Gewichtsprozent Emulsion, bezogen auf trockenen Gips	Eindringgeschwindigkeit in Sekunden
0	7
0,2	168
2,0	19 500

Beispiel 3

Nach der im Beispiel 1 für die Emulsion A beschriebenen Arbeitsweise wird eine Emulsion hergestellt, mit der Ausnahme, daß statt 80 g des von Si-gebundenem Wasserstoff freien Organopolysiloxans 90 g dieses Harzes und statt 20 g Methylwasserstoffpolysiloxan 10 g Methylwasserstoffpolysiloxan ver-

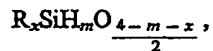
wendet werden. Die Herstellung von Gips-scheiben und die Prüfung der Wasserabscheidung der Scheiben erfolgt nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise. Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle III

Gewichtsprozent Emulsion, bezogen auf trockenen Gips	Eindringgeschwindigkeit in Sekunden
0	7
0,2	28
2,0	3 420

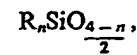
Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von wasserabweisenden Formkörpern und Überzügen aus durch Zusatz von Wasser erhärtenden anorganischen Massen, wobei zur Erzielung der Wasserabweisung den anorganischen Massen vor der Formgebung Organosiliciumverbindungen zugesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Organosiliciumverbindungen an sich bekannte Organopolysiloxane aus 2 bis 100 Molprozent Einheiten der allgemeinen Formel



worin R ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $x = 0, 1$ oder 2 , durchschnittlich $0,7$ bis $1,3$, $m = 1, 2$ oder 3 und die Summe von $m + x = 1, 2$ oder 3 ist, und 0 bis 98 Molprozent

Einheiten der allgemeinen Formel



worin R die angegebene Bedeutung hat und $n = 0, 1, 2$ oder 3 und durchschnittlich $0,9$ bis $1,8$ ist, wobei das Verhältnis der Summe der Si-gebundenen Wasserstoffatome zur Summe der Siliciumatome in beiden Arten von Siloxaneinheiten $0,02$ bis $1,25$ ist, in Mengen von $0,001$ bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht der anorganischen Massen, in Form wäßriger Emulsionen verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Emulsionen zusätzlich organische Lösungsmittel enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als von Si-gebundenem Wasserstoff freie Organopolysiloxane solche mit nicht mehr als 25 Molprozent Siloxaneinheiten mit 2 oder 3 Si-gebundenen organischen Resten und einer Viskosität von nicht über 1000 Centistokes je $25^\circ C$ (im wasserfreien Zustand und gemessen in 50 gewichtsprozentiger Toluollösung) verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als von Si-gebundenem Wasserstoff freie Organopolysiloxane solche, worin 1 bis 20% der Siloxan-Sauerstoffatome durch Hydroxylgruppen und/oder durch Alkoxygruppen der allgemeinen Formel OR, wobei R die angegebene Bedeutung hat, ersetzt sind, verwendet werden.